

УДК 543.422.8:[546.57:622-15:579.846.21]

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РУД БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА

Л. Ф.Парадина*, А. Ф.Панченко, О. Д.Хмельницкая, О. В.Ланчакова

*Лимнологический институт СО РАН

664033, Иркутск, Улан-Баторская, 3

paradina@lin.irk.ru

ИРГИРЕДМЕТ

664038, Иркутск, бул.Гагарина, 38

Поступила в редакцию 6 сентября 2002 г.

Изучено поведение металлических золота, серебра и аналогов минералов серебра (Ag_2Te , Ag_2S , Ag_3SbS_3 , Ag_3AsS_3) в процессе бактериального выщелачивания. Объектом исследования являлись синтезированные соединения серебра и серебросодержащие флотационные концентраты различного вещественного состава.

С помощью метода рентгеноспектрального микроанализа показано, что в процессе бактериальной обработки происходит растворение металлического серебра и его химических соединений с последующей сорбцией серебра биомассой. Низкая чувствительность метода не позволила зафиксировать наличие золота в фазе биомассы. Однако в бактериальных растворах зафиксирована концентрация золота на уровне 0,1-0,3 мг/л.

Парадина Людмила Филипповна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Лимнологического института СО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, рентгеноспектральный микроанализ, экология.

Автор более 50 статей.

Хмельницкая Ольга Давыдовна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник института Иргиредмет.

Область научных интересов: гидрометаллургия благородных металлов.

Автор более 120 работ.

Панченко Адольф Федорович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, зам. генерального директора института Иргиредмет.

Область научных интересов: гидрометаллургия благородных металлов.

Автор более 140 работ.

Ланчакова Ольга Викторовна – младший научный сотрудник института Иргиредмет.

Область научных интересов: гидрометаллургия благородных металлов, биогидрометаллургия.

Автор 10 публикаций.

Одним из перспективных способов извлечения благородных металлов из упорных золото-серебросодержащих руд и концентратов является цианирование с предварительным бактериальным выщелачиванием (ВВ) исходных продуктов. При оценке эффективности применения данной технологии к конкретным рудным объектам представилось целесообразным изучить фазовые превращения самих благородных металлов в биокислительном процессе. Имеющиеся в литературе сведения показывают, что применительно к

серебросодержащим материалам биопроцесс изучен не в полной мере [1-4], информация о поведении золота практически отсутствует. В этой связи представилось целесообразным оценить поведение химических соединений Ag, металлического Ag и Au в цикле микробиологического окисления, а также провести аналогичные исследования для серебряных и золото-серебряных концентратов, содержащих серебро в различных минеральных формах.

Исследование поведения Ag в процессе бакте-

риального вскрытия было выполнено на синтезированных образцах Ag_2Te , Ag_2S , Ag_2SbS_3 , Ag_3AsS_3 , являющихся аналогами следующих минералов Ag: гессита, акантита, пираргирита, прустита. Необходимость синтеза химических соединений вызвана трудностью выделения моnofракций минералов в достаточных для проведения исследований количествах. Синтезированные минералы по результатам электронно-зондовых исследований были достаточно гомогенны, а по химическому составу близки к природным минералам. Рентгенометрические характеристики синтезированных соединений соответствовали эталонам из американской картотеки PDF [5].

Эксперименты по бактериальному окислению химических соединений Ag проводили на материале крупностью минус $0,040 \pm 0,20$ мм при отношении Ж:Т=250:1, температуре 28-30°C. В качестве субстрата использовали пирит. Опыты осуществляли с применением предварительно адаптированных штаммов *Thiobacillus ferrooxidans*. Активность бактерий по железу составляла 1,4 г/(л·ч).

Для выделения бактерий рабочий раствор центрифугировали в течение 5 мин при 1000 оборотах в минуту. Во время этой процедуры происходило выделение в осадок твердых частиц питательных солей и шламов пульпы. Надосадочную жидкость с клетками сливали в пробирки и отделяли клетки центрифугированием при 6000 об/мин в течение 15 мин. Осадок клеток с незначительной примесью вторичных химических соединений (ярозиты, шламы и т.д.) промывали серной кислотой (pH=1,0-1,2) и гидроксидом натрия (pH=12,0). Применение кислоты позволило очистить бактериальные клетки от ярозитной фазы, а щелочи – от серы элементарной. Ресуспандированные кислотой или щелочью клетки центрифугировали при 1000 об/мин в течение 5 мин. Из слива отделяли клетки при 6000 об/мин в течение 15 мин. При недостаточной очистке операцию повторяли меньшим объемом промывочных растворов.

Биомасса с помощью пипетки была нанесена на полированную подложку. Таким образом, были получены монослои, состоявшие из отдельных бактерий и ярозитной фазы, и тонкие пленки из нескольких монослоев (края капли), содержавшие на единицу объема большое число бактерий. Образцы исследованы на рентгеновском микроанализаторе SX-50. Материал подложки и условия измерений выбраны экспериментально. Фоновым образцом служила биомасса, которая была выделена из питательной среды 9К, состоящей

из следующих компонентов: H_2SO_4 , KH_2PO_4 , FeSO_4 и MgSO_4 .

Рентгеновские спектры тонких пленок записаны с помощью волнового дисперсионного спектрометра при ускоряющем напряжении 15-20 кВ и токе зонда 20-40 нА. Подложкой служили полированные диски из германия и стеклографита. Размер области сканирования 25x25 мкм. Для изучения отдельных бактерий использован энергодисперсионный спектрометр KEVEX (напряжение 15 кВ, ток зонда 1 нА), подложка из германия. Спектры "чистой" бактерии и бактерии в "кайме" для исходной биомассы (биомассы, выделенной из питательной среды) приведены на рис. 1. Из рис. 1, а видно, что в состав бактерии не входят в заметных количествах элементы с порядковым номером больше 10 (крайние пики на спектре соответствуют линиям Ge, их наличие объясняется влиянием подложки). Спектр бактерий в "кайме" (рис. 1, б) включает линии S и Fe.

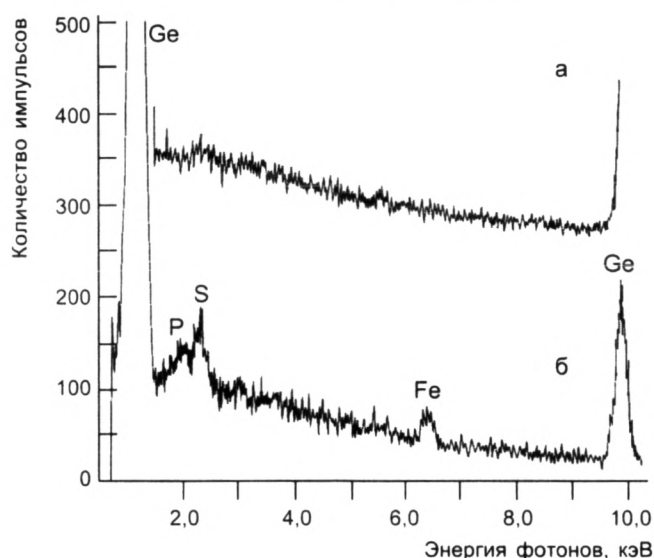


Рис.1. Рентгеновские спектры биомассы, выделенной из питательной среды: а - "чистая" бактерия, б - бактерия в "кайме"

Вероятно, оболочкой бактерии является ярозитная фаза. В сравнении с исходной биомассой на рис.2 представлена биомасса, выделенная из культуральных сред после микробиологического вскрытия пираргирита. В полученном образце, помимо бактериальных клеток, обнаружены частицы не полностью растворившегося первичного продукта размером 5 мкм и меньше (рис.2, а). В отдельно взятой бактерии Ag не обнаружено. Однако спектр (рис.2, б), записанный в области скопления большого числа бактерий, содержит четкий пик на линии Ag в отсутствие пика Sb, что свидетельствует о том что тонкодисперсное Ag и бактериальные клетки взаимосвязаны.

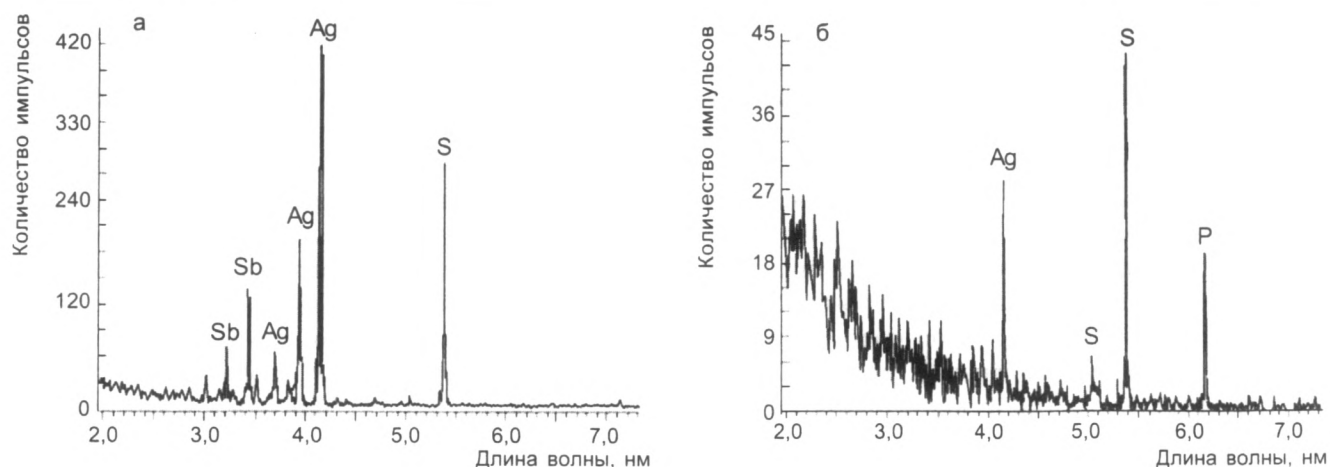


Рис.2. Биомасса, выделенная из культуральных сред после микробиологического вскрытия пираргирита: а – частица не полностью растворившегося пираргирита; б – скопление большого числа бактерий

Влияние продолжительности бактериального окисления на степень разложения химических соединений Ag изучено на примере гессита (Ag_2Te). С этой целью поставлено 2 опыта: первый продолжительностью 7 дней, второй – 12 дней. При изучении продукта БВ второго эксперимен-

та дополнительно после ресуспендирования серной кислотой отобрано 2 вида проб: осадок после центрифугирования со скоростью 1000 об/мин и раствор после 6000 об/мин. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристическое рентгеновское излучение продуктов бактериального выщелачивания гессита, имп/с

Объект	1-й опыт		Объект	2-й опыт	
	AgL _K	TeL _K		AgL _K	TeL _K
Подложка из стеклографита	50	50	Подложка из стеклографита	50	50
Среда 9К	100	150	Среда 9К	100	150
Исходный продукт БВ, осадок (1000 об/мин)			Исходный продукт БВ, осадок (1000 об/мин)		
Частица Ag_2Te (20 мкм)	20000	15000	Частица Ag_2Te (7 мкм)	3000	15000
Ag	20000	300	(5 мкм)	5000	15000
Ag+Te	8000	500	Ag	1500	300
Te	100	10000	Бактериальный раствор (1000 об/мин)		
Биомасса (6000 об/мин)			Частица Ag_2Te (3 мкм)	4000	2000
Частица Ag_2Te (10 мкм)	10000	10000	Ag	1000	250
Ag	15000	600	Биомасса (6000 об/мин)		
Ag+Te	1000	350	Ag	1000	300
Биомасса после H_2SO_4 (6000 об/мин)			Раствор без бактерий	150	300
Частица Ag_2Te (7 мкм)	20000	15000	Биомасса после H_2SO_4 (1000 об/мин)		
(5 мкм)	15000	10000	Ag	20000	400
Ag	10000	600	Ag	15000	300
Ag+Te	1000	500	Ag+Te	35000	900
Ag+Te	1000	300	Раствор без бактерий	100	400
Раствор без бактерий	300	400	Раствор без бактерий (6000 об/мин)	100	350

Увеличение продолжительности бактериального выщелачивания способствует более полному разложению Ag_2Te . В исходном продукте 1-го эксперимента частицы гессита встречаются

чаще и по размеру превосходят подобные частицы из 2-го эксперимента. Напротив, количество тонкодисперсного Ag во втором эксперименте больше по сравнению с первым. После тщатель-

ной очистки биомассы содержание Ag в растворе без бактерий соответствует фоновому образцу. Соотношение между компонентами (Ag, Те) дает основание предполагать, что в процессе бактериального окисления Ag переходит в раствор, затем сорбируется бактериями. Те же образуют соединения, которые выпадают в осадок на первых стадиях обработки.

Аналогичные результаты получены и при исследовании продуктов бактериального вскрытия металлического Ag, его сульфида и прустита. Интенсивность рентгеновского излучения AgL_{α} в исследованных образцах превышает фоновое значение в 2,5-8 раз, т.е. серебро связано с бактериальными клетками. Наличие Ag в фазе биомассы подтвердили результаты ИК-спектроскопии.

Таким образом, в процессе бактериальной обработки металлического Ag и его химических соединений происходит их растворение с последующей сорбцией Ag биомассой. Содержания Ag в фазе биомассы составили для металлического Ag – 8,0 мг/г, для пираргирита – 2,75 мг/г, прустита – 4,5 мг/г, сульфида Ag – 4,7 мг/г при равновесной концентрации Ag в жидкой фазе 1-2 мг/л.

Оценочные измерения интенсивностей характеристического излучения Au, Fe и S для биомассы, полученной при БВ смеси пирита и металлического Au, не позволили зафиксировать наличие Au в фазе биомассы. Применение метода атомной абсорбции дало возможность установить емкость биомассы по Au, которая составила 1 мг/г. Малое содержание Au в бактериальных растворах, очевидно, обусловлено образованием $AuSO_4^-$ [6].

Для изучения поведения Ag в процессе бактериального выщелачивания технологических продуктов были использованы флотационные концентраты месторождений "Нежданнинское", "Тасеевское" и "Купольное", содержащие Ag в виде металла, сульфидов и сульфосолей. Бактериальное вскрытие концентратов осуществляли при условиях, указанных в табл. 2. Полученную пульпу фильтровали; кек подвергали нейтрализации и последующему цианированию, а бактериальные растворы анализировали на содержание Ag (табл. 2), после чего выделяли из них биомассу и подвергали ее микрорентгеноспектральному анализу.

Таблица 2

Бактериального выщелачивание (БВ) флотационных концентратов

Месторождение	Условия БВ					Содержание Ag	
	Активность бактерий, г/(л·ч)	Ж:Т	pH	Температура, °C	Время, ч	Бактериальный раствор, мг/л	Биомасса, мг/г
Нежданнинское	2	5:1	1,5-1,7	28-30	96	0,2	3,8
Тасеевское	2	5:1	1,5-1,7	28-30	96	0,07	1,2
Купольное	1,4	5:1	1,4-1,8	28-30	144	0,3-0,5	4,4

Микронзондовые исследования биомассы, выделенной из бактериальных растворов от выщелачивания концентрата месторождения "Нежданнинское", подтвердили результаты ранее выполненных экспериментов на мономинеральных фракциях, а именно: в состав исходной биомассы в значительных количествах входят ярозиты Fe, что затрудняет определение Ag. Интенсивность излучения AgL_{α} -линии незначительно отличается от фоновое значения. Чтобы освободить бактериальные клетки от ярозитной фазы, биомасса была обработана растворами с различным значением pH. Использование промывочных растворов серной кислоты (pH 1,0-1,3) и гидрооксида натрия позволило на порядок снизить массовую долю Fe в фазе биомассы и вывести часть S. В результате последовательных обработок бактериальных клеток интенсивность излучения AgL_{α} -линии возросла, что позволило зарегистри-

ровать Ag в биомассе (рис.3).

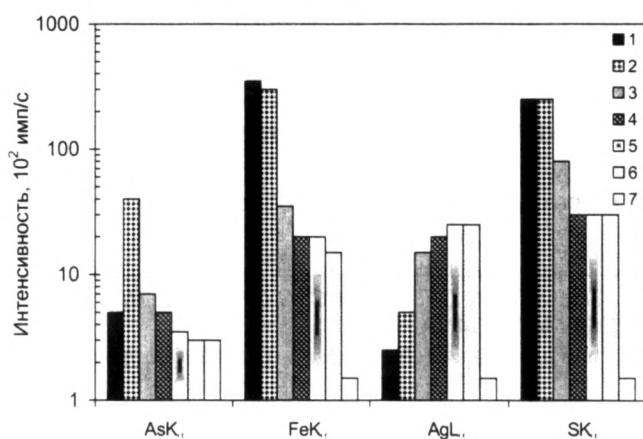


Рис.3. Обработка бактериальных клеток растворами с различными значениями pH (Нежданнинский концентрат): 1 – питательная среда с бактериями; 2 – биомасса после БВ концентрата; 3 – 1-я обработка H_2SO_4 ; 4 – 1-я обработка NaOH; 5 – 3-я обработка H_2SO_4 ; 6 – 2-я обработка NaOH; 7 – подложка стеклографитовая

Для определения принципиальной возможности применения БВ к богатым серебряным концентратам, каковым является концентрат месторождения "Купольное", выщелачивание осуществляли культурой, предварительно адаптированной к исследуемому материалу путем многократного пересева на исходный концентрат. Однако даже в этом случае процесс микробиологического окисления исходного концентрата протекал экстенсивно, очевидно, за счет ингибирующего действия Ag. Поэтому в дальнейшем были выполнены опыты на концентрате, предварительно подвергнутом цианированию. Результаты электронно-зондовых исследований биомассы, выделенной из растворов после вскрытия исходного концентрата и продукта, подвергнутого предварительному цианированию, представлены на рис. 4.

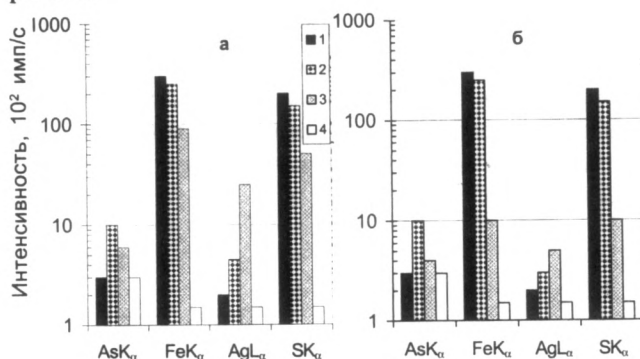


Рис.4. Сопоставление состава биомассы, полученной в результате БВ концентрата месторождения "Купольное", до (а) и после (б) цианирования: 1 – питательная среда с бактериями; 2 – биомасса после БВ концентрата; 3 – 2-я обработка NaOH; 4 – подложка стеклографитовая

Из рисунка видно, что Ag в биомассе, полученной при микробиологическом окислении концентрата после предварительного цианирования, больше в 1,5-2 раза, а при обработке бактериальных клеток растворами с различным значением pH - в 5-7 раз. As, который содержится в концентрате в виде прустита и тетраэдрита, в результате микробиологического окисления переходит в раствор и образует комплексы с Fe. В бактериальном растворе исходного концентрата обнаружены агрегаты, в которых содержание Fe и As на порядок больше, чем в самом растворе.

Следовательно, в процессе бактериального вскрытия концентратов наблюдается переход Ag в раствор и последующая его сорбция с биомассой. Содержание Ag в бактериальном растворе и биомассе приведено в табл. 2.

Комплекс проведенных экспериментальных исследований на чистых химических соединениях и технологических продуктах позволил установить ряд закономерностей, характеризующих поведение Ag в процессах бактериального вскрытия. Соотношение между компонентами (Ag, S, As, Sb, Te) исходного продукта в осадке и бактериальном растворе дает основание предполагать, что в процессе бактериального окисления Ag переходит в раствор, затем сорбируется бактериями, другие же элементы образуют соединения, которые выпадают в осадок на первой стадии обработки. Данный факт подтверждается ИК-спектроскопическими исследованиями. В отличие от Ag, золото в биомассе методом рентгеноспектрального микроанализа не обнаружено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Murr L. E. (Ed). Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena / L.E.Murr, A.E.Torma, J.A.Briely (Eds). // New York: Academic Press, 1978. P. 83-102.
2. Belly R.T. Silver resistance in microorganism / R.T.Belly, G.C.Kydd // Develop. Jnd. Microbial. 1982. V. 23. P. 567-577.
3. Маракущев С. А. Геомикробиология и биохимия золота. М.: Наука, 1991. 111 с.
4. Pooley F. D. Bacteria accumulate silver during leaching of sulphide ore minerals// Nature. 1982. V. 296. P. 642-643.
5. PDF-GCPDS the diffraction file, published by the joint committee on Powder Diffraction Standards. Swarthmore, Pensilvania, USA, 1977.
6. Паддефет Р. Химия золота. М.: Мир, 1982. 264 с.

* * * * *

THE STUDY OF PRODUCTS OF BACTERIAL LEACHING OF NOBLE-METAL ORES BY ELECTRON PROBE MICROANALYSIS

L.F.Paradina, A.F.Panchenko, O.D.Khmelnitskaya, O.V.Lanchakova

We studied the behaviour of metallic gold, silver and silver mineral analogues (Ag_2Te , Ag_2S , Ag_3SbS_3 , Ag_3AsS_3) during bacterial leaching. The objects under research were synthesised compounds of silver and Ag floatation concentrates of various elemental compositions.

X-ray microanalysis showed that bacterial processing involves dissolution of metallic silver and its chemical compounds, with subsequent sorption of silver by biomass. The technique was not sensitive enough to detect the presence of gold in biomass phase. However, gold concentrations of up to 0.1-0.3 mg/g were detected in the bacterial solution.